

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211945

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/20	MMV	7242-4 J		
2/54	MDU	7442-4 J		
220/22	MMT	7242-4 J		
C 0 9 D 4/00	P D V	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-23529	(71)出願人	000226688 日新ハイボルテージ株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地
(22)出願日	平成 5 年(1993) 1 月 20 日	(72)発明者	中井 康二 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日 新ハイボルテージ株式会社内
		(72)発明者	向井 貞喜 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日 新ハイボルテージ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 成田 廣其

(54)【発明の名称】 ハードコートシートとその製造方法

(57)【要約】

【目的】 シート状基材に防汚性と耐擦傷性を持つ硬化皮膜を形成させること。

【構成】 シート状基材に、三成分からなる混合組成物を1～15 μmの厚さに塗布する。この組成物は、A；アルキルフルオロアクリレート、B；Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体、C；A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤からなり、A対Bの比率が0.5～10：99.5～90.0、AとBの総量対Cの比率が90～50：10～50のものである。そして塗布後直ちに電子線を照射し、混合組成物中の溶剤の蒸発とシート状基材上の皮膜の硬化を起こさせて、ハードコートシートを作製する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 次の三つの成分、

A；アルキルフルオロアクリレート、

B；前記Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体、

C；前記A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤

からなり、前記A対Bの比率が0.5～10：99.5

～90.0、前記AとBの総量対Cの比率が90～5

0：10～50である混合組成物をシート状基材の上に

1～15μmの厚さに塗布し、直ちに電子線を照射する

ことにより、前記混合組成物中の溶剤の蒸発と前記シート

状基材上の皮膜の硬化を同時に起こさせることを特徴とするハードコートシートの製造方法。

【請求項2】 シート状基材に硬化皮膜が形成されているハードコートシートであって、この硬化皮膜は、次の三つの成分、

A；アルキルフルオロアクリレート、

B；前記Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体、

C；前記A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤

からなる混合組成物であって、前記A対Bの比率が0.

5～10：99.5～90.0、前記AとBの総量対C

の比率が90～50：10～50である混合組成物をシート

状基材の上に1～15μmの厚さに塗布し、電子線を照射して成ることを特徴とするハードコートシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シート状基材に高度の防汚性をもたせたハードコート皮膜層を形成させるハードコートシートの製造方法と、製造されたハードコートシートに係り、更に詳しくは含フッ素単量体を含むアクリル系単量体と溶剤からなる組成物をシート状基材に塗布後直ちに電子線を照射するという簡単且つ安定した手段、工程により、高度の防汚性を兼備したハードコート層を形成させる方法と、かかる方法により作成されたハードコートシートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】表面に傷が付いたり、汚れが付着するのを嫌う材料は、例えば建築材料、インテリア材料、包装材料など、極めて広範囲の技術分野の材料にみることができ、材料の表面をいつまでも美しく保つための加工を必要とする産業分野は極めて広い。この点に関し、シート状材料の表面を美しく保つための保護処理として、従来より防汚加工及びハードコート加工があることはよく知られている。前者はシートの表面に撥水性、撥油性などの性質を付与することにより汚れ難くし、或いは汚れても容易に取り除くことができるようにするものであり、後者は表面に硬質の皮膜を形成し傷つき難くするも

のである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの加工はそれぞれ独立した別々の加工法として知られているものであり、両者の機能を兼備した加工法は未だ知られていない。そして、例えば床材などの用途を考えてみれば分かるように、表面を美しく保つためには、表面が汚れてもいけないし、同時に傷がついてもよくない。すなわち、防汚加工とハードコート加工を同時に施すことができれば理想的であり、また用途面から考えれば、かかる両機能を兼備した加工方法、そして防汚性と共に防傷性すなわち耐擦傷性を有するシート状材料の出現が多方面から渴望されているところである。

【0004】本発明は、高度の防汚性と耐擦傷性を兼ね備えたハードコート皮膜層を有するシートの製造方法と、これにより作製されたハードコートシートの提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、シート状基材の表面に防汚性とハードコートによる防傷性、耐擦傷性とを兼備した加工方法について鋭意研究を重ねた結果、電子線照射を利用した多官能アクリレートの硬化皮膜を主体とし、その表面に含フッ素単量体であるアルキルフルオロアクリレートの硬化物を共重合の形で偏在せしめた構造の硬化皮膜をシート状基材の表面に形成させることで達成し得るのではないかと推測から、その手段として、後述するところの諸限定条件の下で、アルキルフルオロアクリレートと、これと相溶性のない多官能アクリレートを主体とするアクリレート及びこれらに対しそれぞれ相溶性のある溶剤との混合組成物をシート状基材に塗布し、直ちに電子線を照射し、溶剤の蒸発と皮膜硬化を同時に起こさせることにより、始めて課題が解決し得ることを見出したものである。

【0006】本発明のハードコートシートの製造方法は、次の三つの成分、

A；アルキルフルオロアクリレート、

B；前記Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体、

C；前記A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤

からなり、前記A対Bの比率が0.5～10：99.5

～90.0、前記AとBの総量対Cの比率が90～5

0：10～50である混合組成物をシート状基材の上に

1～15μmの厚さに塗布し、直ちに電子線を照射する

ことにより、前記混合組成物中の溶剤の蒸発と前記シート

状基材上の皮膜の硬化を同時に起こさせることを特徴とするものである。

【0007】そして、本発明のハードコートシートは、シート状基材に硬化皮膜が形成されているハードコートシートであって、この硬化皮膜は、次の三つの成分、

A: アルキルフルオロアクリレート

B: 前記Aと相溶性がなく、且つ官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含むアクリル系単量体、

C: 前記A及びBとそれぞれ相溶性を有する溶剤からなる混合組成物であって、前記A対Bの比率が0.5~10:99.5~90.0、前記AとBの総量対Cの比率が90~50:10~50である混合組成物をシート状基材の上に1~15 $\mu$ mの厚さに塗布し、電子線を照射して成ることを特徴とするものであり、ハードコートシートは、優れた防汚性と耐擦傷性を兼ね備えた硬化皮膜を有する。

【0008】以下、本発明の構成に係る技術内容、事項について詳細に説明する。

#### (1) 機能発揮の原理

まず本発明の製造方法により防汚性と防傷性ないし耐擦傷性とを兼ね備した皮膜形成がなされる原理について述べる。本発明の方法に用いるアルキルフルオロアクリレートは反応して硬化皮膜となった場合は良好な防汚性を有する皮膜となるが、基材との密着性が良くないし、また非常に高価なため単独の皮膜形成は好ましくない。さらにこの単量体は液体として表面張力が極端に低く、基材に塗布しようとしても、いわゆる“はじき現象”を起こし易く、その単独使用は方法的にも極めて困難なものである。

【0009】一方、保護皮膜として欠かすことのできない耐擦傷性を付与させるには、多官能単量体を主とする単量体を電子線硬化の方法で皮膜形成させれば容易に得られることは良く知られているところである。しかしながら、この皮膜だけでは保護皮膜としてもう一つ重要な防汚性が不十分であり、両性質を兼ねさせるために先のアルキルフルオロアクリレートを併用させたいが、通常の方法、すなわち必要とする単量体を単に混ぜ合わせて塗布するという方法ではうまくいかない。それは先ず、互いに相溶性がなく、混ざり合わないケースが多いし、仮りに混ざり合ったとしても、その硬化皮膜は本発明の狙いとするような性質を有する皮膜にはならない。なぜなら単量体が均一に混ざり合ったままでの硬化皮膜の場合、表面に存在するフッ素原子が薄まって少なくなり、防汚性能が不十分と成るからである。

【0010】本発明の製造方法は、その諸限定条件下で、アルキルフルオロアクリレートと多官能アクリレートとが一般に相溶性がない点を逆用して、それら単量体に対する共通溶剤を用いて溶液とし、基材に塗布後直ちに電子線を照射し、溶剤の蒸発と皮膜の硬化を同時に行わしめることにより、優れた防汚性と耐擦傷性とを兼ね備した保護皮膜を形成させている。本発明の製造方法により、このような今まで考えられなかったような高機能皮膜がなぜ形成されるのかということについては、第一に

が互いに相溶性がないこと、第二に硬化と同時に溶剤が蒸発することにより、アルキルフルオロアクリレートが表面に偏在する構造の皮膜形成がなされるためではないかと推測される。

【0011】(2) 本発明における使用原料についての説明

#### ①. 基材

シート状、フィルム状のものであれば良く、シートないしシート状と言う場合にはフィルムないしフィルム状のものを含むものとする。一般的には、プラスチックシート(フィルム)またはゴムシートである。プラスチックシートとしては、ポリエチレンシート、ポリプロピレンシート、ポリ塩化ビニールシート、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリアミドシート、ポリカーボネートシートなどがある。またゴムシートとしては、NBRシート、SBRシート、ブチルゴムシート、ポリウレタンシートなどがある。このほか織布、不織布などの繊維シートでも表面が樹脂加工やフィルムラミーなどで本発明に係る混合組成物が塗布できるよう目止め加工されたものであれば使用できる。

【0012】②. アルキルフルオロアクリレート  
撥水、撥油性の防汚機能をもたらすアルキルフルオロアクリレートとしては、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、 $\beta$ -パーフルオロオクチルエチルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクチルフルオロベンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートなどが挙げられる。

#### 【0013】③. アクリル単量体

アクリル単量体というのはアクリル基を含む単量体の中で、ここで単量体というのは一般にモノマーと呼ばれているものとオリゴマーと呼ばれているものを含むものとする。そして本発明に用い得るアクリル単量体は先に述べたアルキルフルオロアクリレートと相溶性がないものとする。相溶性のあるものを用いると満足すべき防汚性のある硬化皮膜が得られない。

【0014】アクリル単量体について次に例示する。先ず本発明において主体的に使用する官能基を3個以上有するアクリル単量体としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールカプロラクトン付加物アクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、その他3官能以上のエステル系オリゴマー、ウレタン系オリゴマー、エポキシ系オリゴマーなどが使用できる。

【0015】上述の多官能単量体に混合使用できる1官能または2官能単量体としては、2-エチルヘキシルア

クリレート、2-エチルヘキシルEO付加物アクリレート、エトキシエチレングライコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、テトラヒドロフルフリールアクリレートなどの1官能のもの及び、ヘキサシオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレートなどの2官能のものをを用いることができる。

#### 【0016】④. 溶剤

溶剤としてはアルキルフルオロアクリレート及びアクリル単量体の両者に対し共通溶媒となり得るもので、溶剤を含めて三者の混合物が均一な溶液となることが必要である。溶剤は用いる単量体によってその都度選定する必要があるが、一般的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、2塩化エチレン、4塩化炭素などを用いることができる。

#### 【0017】(3) 限定条件についての説明

①. 混合組成物における成分Bのアクリル系単量体に、官能基を3個以上有するアクリル単量体を少なくとも50%含ませる理由は、耐擦傷性と優れた防汚性を付与するのに欠かせないからである。皮膜の表面に耐擦傷性を持たせるには高架橋密度の表面でなければならない、そのためには官能基数が3個以上の単量体を少なくとも50%以上、好ましくは70%以上含むアクリル単量体を用いる必要がある。一方、かかる多官能のアクリル単量体の使用が防汚性付与に効果的である理由は、官能基数の多い単量体がアルキルフルオロアクリレートとの比較で硬化速度が著しく速いことに基因すると推測される。

#### 【0018】②. 混合組成物における成分Aのアルキル\*

A成分	ビスコート17F (*1)	2重量部
B成分	カヤラッドDPHA (*2)	40重量部
	アロニクスM8100 (*3)	40重量部
	NkエステルA400 (*4)	18重量部
C成分	イソプロピルアルコール	25重量部

(\*1) アルキルフルオロアクリレート 大阪有機化学工業(株)製

(\*2) 6官能のアクリル単量体 日本化薬(株)製

(\*3) 3官能のアクリル単量体 東亜合成化学工業(株)製

(\*4) 2官能のアクリル単量体 新中村化学工業(株)製

本配合における各成分の比率は次のようになる。

\*フルオロアクリレートと、同Bのアクリル系単量体に関し、A対Bの比率が0.5~10.0:99.5~90.0である理由は、アルキルフルオロアクリレートが0.5以下では防汚性が不十分になり、10.0以上になると混合組成物として基材に対する塗工性が悪くなるのと、硬化皮膜として耐擦傷性が不十分となることによる。なお、さらに、好ましいA対Bの比率は1~5:99~95である。

【0019】③. 成分AとBの総量対Cの比率が90~50:10~50である理由は、成分Cの側から言うと、10以下では塗工可能な均一な混合組成物が得られず、また塗工性も良くない。さらに、硬化物は期待する防汚性能を示さない。そして成分Cが50以上では硬化後に溶剤が残存する恐れがあるのと、硬化皮膜と基材との密着性が不十分になりやすい。

【0020】④. 混合組成物の塗布厚さを1~15μmとする理由。1μm以下では保護皮膜として十分な性能(防汚性、耐擦傷性とも)得られない。15μm以上でも十分な性能のものが得られなくなるのと、製造上でも溶剤の残存などの問題が起こりやすい。

【0021】⑤. 電子線照射について  
電子線の加速電圧は100~3000kV、線量は0.1~20Mradであり、より好ましい加速電圧は150~300kV、線量は1~10Mradの範囲である。照射雰囲気は大気中でもよいが、窒素のような不活性ガス雰囲気が好ましい。この中で特に重要なのは線量であり、皮膜が十分に硬化するだけでなく、塗膜中に溶剤が残存しないように照射線量を定めることを要する。

#### 【0022】

#### 【実施例】

【実施例1】厚さ50μmの易接着加工の施されたポリエチレンフタレートフィルム(ダイヤボイル(株)製、品番T600E)を基材として用い、これに下記配合の混合組成物をグラビアコーターにて塗布厚さ5μmとなるように塗布した。

A対Bの比率は、2:98

AとBの総量とCの比率は、8:2

塗布後直ちにエリアビーム型電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧150kV、線量5Mradの条件で電子線を照射し、単量体組成物を硬化させると共に溶剤のイソプロピルアルコールを蒸発させて、防汚性と耐擦傷性とを兼備したハードコートシートを得た。このシートは撥水性、撥油性を有する優れた防汚性をもつものであり、さらに、鉛筆硬度5Hという極めて優れた

耐擦傷性を有する。

【0023】〔実施例2〕綿の織布に0.3mm厚さの軟質ポリ塩化ビニルを積層した塩ビシートを基材とし、\*

A成分	ビスコース17F	5重量部
B成分	NKオリゴU15HA(*6)	50重量部
	カヤラッドDPHA	30重量部
	NKエステルA400	15重量部
C成分	メチルエチルケトン	50重量部

、(\*6)15官能のウレタンオリゴマー 新中村化学工業(株)製

本配合における各成分の比率は次のようになる。

A対Bの比率は、5:95

AとBの総量とCの比率は、67:33

塗布後、〔実施例1〕と同じ手段、条件で電子線を照射し皮膜を形成させた。得られたハードコートシートも高度の防汚性と耐擦傷性を有していた。

【0024】

・【発明の効果】本発明の第一の効果、最大の効果は、汚れ難さ、防汚性を付与する加工と傷の付き難さ、耐擦傷性を付与する加工を同時に行えるようにした点にある。従来の何れか一方のみに係る加工ではシート状材料の表面保護のための加工としては不十分というより片手落ちであったのが、本発明の製造方法によれば理想的な表面保護の加工が可能になった。

【0025】第二の効果は、本発明の製造方法により付

\*之に下記配合の混合組成物をワイヤバニコーターにて塗布厚さ8μmとなるように塗布した。

与される防汚性、耐擦傷性の両機能、性質共、高度に優れたものであり、しかも両機能の相乗効果により、得られたシート状材料は今まで考えられなかったような高品質の表面性能を有するという点にある。特に防汚性はフッ素モノマーの重合物でシートの表面が覆われていることから、表面は撥水、撥油性を有し、水性の汚れ、油性の汚れに対し、シートは優れた耐性を有する。また耐擦傷性に関しても電子線硬化のハードコートの性能がそのまま発揮され、鉛筆硬度で4H以上、スチールウールで傷が付かないという、現在知られている加工方法では最高の品位のものが容易に得られる。

【0026】第三の効果は、本発明の製造方法が工業的な観点からみて極めて簡単な工程で安定して実施できるという点にある。さらに本発明の方法が電子線硬化を利用することから、高生産性のものであることは言うまでもない。